

511,331
Rec'd PCT/PTO 15 OCT 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/087011 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C04B 35/03, C03B 5/237 (74) Anwälte: BECKER, Thomas, U. usw.; Turmstrasse 22, 40878 Ratingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02270 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. März 2003 (06.03.2003) (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 16 879.2 17. April 2002 (17.04.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): REFRACTORY INTELLECTUAL PROPERTY GMBH & CO. KG [AT/AT]; Wienerbergstrasse 11, A-1100 Wien (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEICHERT, Thomas [DE/DE]; Auf dem Hohlweg 26, 65307 Bad Schwalbach (DE). SCHMALENBACH, Bernhard [DE/DE]; Kleiststrasse 1, 65187 Wiesbaden (DE). GEITH, Martin [AT/AT]; Otto-Krischke-Gasse 19, A-8720 Knittelfeld (AT). MAJCENOVIC, Christian [AT/AT]; Birkenweg 1, A-8111 Judendorf-Strassengel (AT).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/087011 A1

(54) Title: USE OF A MAGNESIA ZIRCONIA BRICK

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG EINES MAGNESIAZIRKONIASTEINS

(57) Abstract: The invention relates to the use of a magnesia zirconia brick in the regenerative chambers of glass tanks that are at least partially operated with a reducing atmosphere.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Magnesiazirkoniasteins in Regenerativkammern von Glashütten, die zumindest teilweise mit reduzierender Atmosphäre betrieben werden.

"Verwendung eines Magnesiazirkoniasteins"

B e s c h r e i b u n g

Feuerfeste Werkstoffe und Produkte lassen sich grob in basische und nichtbasische Erzeugnisse gliedern.

Zur Gruppe der basischen (gebrannten) Erzeugnisse zählen Magnesiazirkoniaprodukte (nachstehend MZA genannt) und Produkte auf Basis Magnesiazirkon (nachstehend MZ genannt).

MZA-Produkte werden üblicherweise auf der Basis von Sinter- und/oder Schmelzmagnesia und Zirkoniumdioxid (ZrO_2) hergestellt. Sie bestehen mineralogisch aus Periklas (MgO), stabilisiertem oder nichtstabilisiertem Zirkoniumdioxid und enthalten häufig, zum Teil geringe Mengen, Calciumzirkonat sowie geringe Mengen an silikatischen Phasen. So weit das

- 2 -

Zirkoniumdioxid teilweise oder vollständig stabilisiert wird kommt es durch Diffusionsvorgänge zu einer Direktbindung $MgO-ZrO_2$. Hierdurch werden die mechanischen Heißeigenschaften verbessert.

MZA-Steine weisen eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit und eine hohe Feuerfestigkeit auf. Sie werden deshalb vor allem in Drehrohröfen oder Schachtöfen eingesetzt, in denen Kalk, Dolomit, Magnesit oder Zement gebrannt wird.

Ein üblicher Versatz für MZ-Produkte enthält Sinter- und/oder Schmelzmagnesia sowie Zirkonsilikat ($ZrO_2 \times SiO_2$). Das Zirkoniumsilikat reagiert mit dem MgO zu Forsterit und stabilisiertem Zirkoniumdioxid. Überlicherweise wird nicht der gesamt MgO -Anteil zu Forsterit umgewandelt. Im Stein verbleiben deshalb mineralogisch Periklas-Bestandteile. Aufgrund ihrer guten chemischen Beständigkeit, vor allem gegenüber Alkalien, Alkalosalzen beziehungsweise SO_2/SO_3 finden MZ-Produkte in Regenerativkammern von Glasschmelzöfen Verwendung.

Dieser Stand der Technik sowie beispielhafte Rezepturen von MZA-/MZ-Produkten finden sich im "Taschenbuch feuerfeste Werkstoffe" von Gerald Routschka: (ISBN 3-8027-3146-8).

Die Erfindung greift die an sich bekannten Magnesiazirkoniaprodukte auf, verwendet diese aber in einer Regeneratorkammer einer Glaswanne, die zumindest zeitweise oder periodisch mit reduzierender Atmosphäre betrieben wird.

- 3 -

Wie einleitend ausgeführt und bei Routschka nachzulesen werden bisher Magnesiazirkonprodukte in der Gitterung von Glasschmelzwannen eingesetzt, insbesondere im Alkalisulfatkondensationsbereich einer solchen Gitterung. Die Temperatur in diesem Bereich liegt bei 800 bis 1100 °C.

Um den NO_x-Gehalt im Abgas zu senken ist vorgeschlagen worden, eine Glasschmelzwanne mit reduzierender Atmosphäre zu betreiben. Der NO_x-Gehalt im Abgas kann dabei um den Faktor 3 bis 6 reduziert werden.

Nachteilig ist, dass in den Regenerativkammern abgasseitig reduzierende "Strähnen" entstehen, die die Haltbarkeit der Magnesiazirkonsteine negativ beeinflussen. Es kommt zu einer mindestens teilweisen Zersetzung des Forsterits (Mg₂SiO₄) im Material zu Natrium-/Magnesiumsilikaten. Auch die CaO-haltigen Silikatphasen werden umgewandelt. Im Ergebnis weist die Gitterung nicht mehr die erforderliche Stabilität auf.

Überraschend wurde jetzt festgestellt, dass sich derartige Probleme vermeiden lassen, wenn anstelle der bekannten und für Regenerativkammern von Glaswannen empfohlenen MZ-Produkte solche auf Basis Magnesiazirkonia (MZA) eingesetzt werden.

Der entscheidende Vorteil wird darin vermutet, dass diese Produkte gegenüber MZ-Produkten einen deutlich geringeren Silikatanteil aufweisen, so dass die vorstehend beschriebene Zerstörung des Gefügewerkstoffes nicht oder in deutlich verringertem Umfang auftritt.

ZrO_2 ist gegen die korrosiven Stoffe im Kondensationsbereich der Alkalien äußerst korrosionsbeständig, und zwar auch, wenn die Glaswanne mit reduzierender Atmosphäre gefahren wird und entsprechend eine reduzierende Atmosphäre in die Regenerativkammern gelangt. Dies gilt analog auch dann, wenn die Glaswanne nur temporär reduzierend betrieben wird.

Für die beanspruchte Verwendung ist die Wärmeleitfähigkeit (WLF) der Steine (Gitterungssteine) eine wichtige Kenngröße, ebenso wie die spezifische Wärmekapazität (C) beziehungsweise volumenbezogene Wärmekapazität (Produkt aus spezifischer Wärmekapazität C und Rohdichte R). Daneben interessiert das Verhältnis von Wärmeleitfähigkeit zur spezifischen oder volumenbezogenen Wärmekapazität.

Für alle Parameter werden mit den genannten MZA-Produkten gute Werte erzielt, das heißt

- die hohe Wärmeleitfähigkeit sorgt für einen gewünschten schnellen Durchgang der Wärme durch den Stein,
- eine beispielsweise gegenüber Zirkonia-Steinen um rund 50 % höhere spezifische Wärmekapazität ermöglicht es, mehr Wärme zu speichern,
- durch einen hohen Wert der Temperaturleitfähigkeit (über $1 \text{ m}^2/\text{s}$) wird ein ausgezeichneter/schneller Temperaturaustausch ermöglicht.

- 5 -

MZA-Produkte weisen auch deutliche Vorteile gegenüber C₂S-gebundenen Magnesiasteinen auf. Durch SO₃ im Abgas wird der Periklas und das CaO in der Dicalziumsilikatphase der C₂S-Produkte zu Sulfaten beziehungsweise Sulfiden umgewandelt. Die Folge ist wieder eine Zerstörung des Steingefüges.

Je geringer der SiO₂-Gehalt (die silikatische Phase) umso günstiger sind die Eigenschaften des Steins für die genannte Anwendung. Nach einer Ausführungsform soll der SiO₂-Gehalt deshalb weniger als 1,0 Gew.%, nach einer weiteren Ausführungsform weniger als 0,5 Gew.% (bezogen auf den gesamten Versatz beziehungsweise das gesamte Formteil) betragen.

Der CaO-Gehalt (wobei CaO beispielsweise als Calciumzirkonat vorliegen kann) liegt nach einer Ausführungsform unter 2 Gew.%.

Die mineralogische Zusammensetzung des MZA-Produktes kann sich im bekannten Rahmen bewegen (Routschka, a.a.O.).

Nach einer Ausführungsform enthält das Produkt 5 bis 35 Gew.% ZrO₂, 65 bis 95 Gew.% MgO sowie maximal 5 Gew.% sonstige Bestandteile, nach einer Ausführungsform maximal 2 % sonstige Bestandteile.

Die offene Porosität, bestimmt gemäß DIN EN 993-Teil 1 sollte zwischen 11 und 15 Vol.%, nach einer Ausführungsform zwischen 12 und 14 Vol.% betragen.

Nach einem Brand oberhalb 1700 °C lässt sich eine Rohdichte zwischen 3,20 und 3,55 g/cm³, nach einer Ausführungsform zwischen 3,25 und 3,40 g/cm³ erreichen. Dabei wird die Rohdichte gemäß DIN EN 993-Teil 1 ermittelt.

- 6 -

Die Kaltdruckfestigkeit, bestimmt gemäß DIN EN 993-Teil 5 am gebrannten Produkt, liegt zwischen 50 und 150 N/mm² nach einer Ausführungsform zwischen 70 und 85 N/mm².

Die Wärmeleitfähigkeit (bestimmt gemäß „Klasse“ u.a. in Ber. Dtsch. Keram. Ges. 34 (1957), 183-189) liegt im Bereich 3-4 W/Km (bei 1000 °C).

Die Materialkörnungen des Versatzes unterliegen prinzipiell keinen Beschränkungen. Der Anteil an Zirkoniumdioxid, der beispielsweise durch Baddeleyit, als technisch erzeugtes Zirkoniumdioxid (unstabilisiert, teilstabilisiert oder vollstabilisiert) eingebracht werden kann, liegt nach einer Ausführungsform im Kornbereich < 0,5 mm, beispielsweise (etwa) hälftig aufgeteilt < 0,1 mm und 0,1 - 0,5 mm.

Der Anteil an Sintermagnesia oder Schmelzmagnesia wird nach einer Ausführungsform im Kornbereich bis 6 mm verwendet. Dabei kann der Anteil > 1 mm die Hälfte bis 2/3 des gesamten Magnesia-Einsatzes ausmachen. Nachstehend sind zwei Rezepturen/Versätze angegeben, einschließlich der nach dem Brand erzielten Eigenschaftsmerkmale.

Die so hergestellten Steine wurden erfolgreich in einem Technikumsversuch getestet, der die im Betrieb einer Gitterung (einer Glasschmelzwanne) auftretenden Bedingungen simuliert. Die Steine wurden insbesondere unter reduzierender Atmosphäre getestet und erwiesen sich gegenüber konventionellen Magnesiazirkonsteinen überlegen.

-7-

	Probe 1	Probe 2
Magnesia (MgO) < 1 mm	30 %	20 %
Magnesia (MgO) 1-6 mm	50 %	50 %
ZrO ₂ 0,1 bis 0,5 mm	0	15
ZrO ₂ < 0,1 mm	20	15
Grünrohdichte (g/cm ³)	3,32	3,46
Brand (°C)	1750	1750
Rohdichte nach Brand (g/cm ³)	3,35	3,50
Offene Porosität (%)	12,5	14
Kaltdruckfestigkeit (N/mm ²)	55	80

- 8 -

Verwendung eines Magnesiazirkoniasteins

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung eines Magnesiazirkoniasteins in Regenerativkammern von Glaswannen, die zumindest teilweise mit reduzierender Atmosphäre betrieben werden.

2. Verwendung nach Anspruch 1 mit der Maßgabe, dass die Steine einen SiO_2 -Gehalt < 1,0 Gew.% aufweisen.

3. Verwendung nach Anspruch 1 mit der Maßgabe, dass die Steine einen CaO -Gehalt < 2,0 Gew.% aufweisen.

-9-

4. Verwendung nach Anspruch 1 mit der Maßgabe, dass der Stein 5 bis 35 Gew.% ZrO₂ und 65 bis 95 Gew.% MgO sowie maximal 5 Gew.% sonstige Bestandteile enthält.
5. Verwendung nach Anspruch 1 mit der Maßgabe, dass der Stein maximal 2 % sonstige Bestandteile enthält.
6. Verwendung nach Anspruch 1 mit der Maßgabe, dass die offene Porosität des Steins 11 bis 15 Vol.% beträgt.
7. Verwendung nach Anspruch 1 mit der Maßgabe, dass die Rohdichte des Steins nach dem Brand 3,20 bis 3,60 g/cm³ beträgt.
8. Verwendung nach Anspruch 1 mit der Maßgabe, dass die Kaltdruckfestigkeit des Steins nach dem Brand 50 bis 150 N/mm² beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Final Application No
PCT/EP 03/02270A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C04B35/03 C03B5/237

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C04B C03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199323 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 1993-182996 XP002243846 & BR 9 103 769 A (MAGNESITA SA), 30 March 1993 (1993-03-30) abstract	1
A	---	2-8
P,A	US 6 509 287 B2 (COLOZZI THIERRY BRUNO JACQUES ET AL) 21 January 2003 (2003-01-21) abstract	1-8
A	US 4 451 516 A (KATO KIMINARI) 29 May 1984 (1984-05-29) abstract	1-8

	-/-	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

11 June 2003

17.07.2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ulrika Nilsson

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/02270

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 937 856 A (OESTERR AMERIKAN MAGNESIT) 25 September 1963 (1963-09-25) the whole document ---	1-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200010 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 2000-109181 XP002243847 & JP 11 310469 A (TOSHIBA CERAMICS CO), 9 November 1999 (1999-11-09) abstract -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/02270

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
BR 9103769	A 30-03-1993	NONE		
US 6509287	B2 31-01-2002	FR 2810315 A1 AU 5392801 A BR 0102479 A CA 2351114 A1 CN 1330053 A EP 1167320 A1 HU 0102419 A2 JP 2002037678 A US 2002013212 A1		21-12-2001 03-01-2002 19-02-2002 20-12-2001 09-01-2002 02-01-2002 28-01-2002 06-02-2002 31-01-2002
US 4451516	A 29-05-1984	JP 1248001 C JP 57047777 A JP 59020632 B DE 3134739 A1		16-01-1985 18-03-1982 14-05-1984 01-04-1982
GB 937856	A 25-09-1963	AT 225364 B		10-01-1963
JP 11310469	A 09-11-1999	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02270

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C04B35/03 C03B5/237

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B C03B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199323 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 1993-182996 XP002243846 & BR 9 103 769 A (MAGNESITA SA), 30. März 1993 (1993-03-30) Zusammenfassung	1
A	---	2-8
P,A	US 6 509 287 B2 (COLOZZI THIERRY BRUNO JACQUES ET AL) 21. Januar 2003 (2003-01-21) Zusammenfassung	1-8
A	US 4 451 516 A (KATO KIMINARI) 29. Mai 1984 (1984-05-29) Zusammenfassung	1-8
	---	-/-

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"%" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11. Juni 2003

17.07.2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ulrika Nilsson

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02270

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 937 856 A (OESTERR AMERIKAN MAGNESIT) 25. September 1963 (1963-09-25) das ganze Dokument ---	1-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200010 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 2000-109181 XP002243847 & JP 11 310469 A (TOSHIBA CERAMICS CO), 9. November 1999 (1999-11-09) Zusammenfassung -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02270

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
BR 9103769	A	30-03-1993	KEINE		
US 6509287	B2	31-01-2002	FR AU BR CA CN EP HU JP US	2810315 A1 5392801 A 0102479 A 2351114 A1 1330053 A 1167320 A1 0102419 A2 2002037678 A 2002013212 A1	21-12-2001 03-01-2002 19-02-2002 20-12-2001 09-01-2002 02-01-2002 28-01-2002 06-02-2002 31-01-2002
US 4451516	A	29-05-1984	JP JP JP DE	1248001 C 57047777 A 59020632 B 3134739 A1	16-01-1985 18-03-1982 14-05-1984 01-04-1982
GB 937856	A	25-09-1963	AT	225364 B	10-01-1963
JP 11310469	A	09-11-1999	KEINE		